

## *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (X=F, Cl)의 전자분광학과 리간드장 해석

최종하\* · 오인경 · 이상학<sup>†</sup> · 박유철<sup>‡</sup>

안동대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>경북대학교 자연과학대학 화학과

(2003. 1. 29 접수)

### Electronic Spectroscopy and Ligand Field Analysis of *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (X=F, Cl)

Jong-Ha Choi\*, In-Gyung Oh, Sang Hak Lee<sup>†</sup>, and Yu Chul Park<sup>‡</sup>

Department of Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received January 29, 2003)

**요약.** *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub> ([15]aneN<sub>4</sub>-1.4.8.12-tetraazacyclopentadecane; X=F, Cl)의 전자흡수 스펙트럼을 리간드장 이론으로 해석하였다. AOMX 프로그램을 사용하여 관측한 스핀허용 전이와 계산값을 최적화시켰다. 결정한 CFT 파라미터를 AOM, NSH 및 여러 가지 다른 파라미터와 관련시켜 구하고, 이를 화학적 진지에서 논의하였다. 리간드장 해석으로부터 이들 착물에서는 F 리간드가 강한  $\sigma$ - 및  $\pi$ -주개인 반면에 Cl 원자는 Cr(III) 이온에 약한  $\sigma$ - 및  $\pi$ -주개 성질이 있음을 확인할 수 있었다.

**주제어:** Cr(III) 착물, 전자전이, 리간드장 해석, [15]aneN<sub>4</sub>

**ABSTRACT.** The electronic absorption spectra of *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub> ([15]aneN<sub>4</sub>-1.4.8.12-tetraazacyclopentadecane; X=F, Cl) complexes have been interpreted using the ligand field theory. An AOMX program is used to optimize the differences between the calculated and the observed positions for the spin-allowed transition bands. The crystal field theory(CFT) parameter is directly related to the angular overlap model(AOM), normalized spherical harmonic hamiltonians(NSH), and semiempirical parameters. The various ligand field parameters are discussed in terms of their chemical significances. According to the ligand field analysis, we can confirm that the fluoride ligand is a very strong  $\sigma$ - and  $\pi$ -donor while the chloride has weak  $\sigma$ - and  $\pi$ -donor properties toward chromium(III) ion.

**Keywords:** Cr(III) Complex, Electronic Transition, Ligand Field Analysis, [15]aneN<sub>4</sub>

## 서론

최근까지 리간드장 이론을 이용하여 전이금속 착물의 전자흡수 스펙트럼을 분석하고 화학적으로 유용한 파라미터를 유도해 내는 연구가 광범위하게 이루어져 왔다.<sup>1-16</sup> 이러한 분광학적 파라미터는 전이금속 착물의 치환반응에서 나타나는 입체화학적 특성이나 광화학 반응에 있어서 리간드의 상대적 치환용이성 및 반응메카

니즘을 이론적으로 규명하는 데 매우 중요한 인자로 활용될 수 있다.<sup>11-13</sup>

Cr(III) 이온의 바닥항(ground term)은 <sup>4</sup>A<sub>1</sub>이며 스핀허용 전이와 관계되는 흡수 스펙트럼을 해석하는 데는 스핀양자수가 같은 <sup>4</sup>F 항의 변화만 고려하면 된다. 중심금속 이온에 리간드가 결합하게 되면 이들 4중항은 결정장 효과로 인한 내칭 분위기에 따라 갈라진다. 정팔면체나 정사면체의 내칭을 갖는 착물의 경우에는 *Dq/B* 값

에 대해 전이에너지의 비율이 결정되어 있으므로 외삽법에 의해 관측된 최대 흡수 봉우리의 위치로부터 결정장 갈라짐 파라미터,  $10Dq$ 와 Racah 파라미터,  $B$ 값을 쉽게 계산할 수 있다.<sup>3</sup> 그러나 대칭이  $D_{3h}$ 로 낮아지게 되면  $O_h$  또는  $T_d$  대칭을 갖는 물질과 같이 일련의 전이 에너지에 대한 비율을 구할 수 없으므로 각각의 물질에 따라 독립적인 분석이 필요하다. 관측된 전자 스펙트럼에서 최대 흡수 봉우리의 위치로부터 분광학적 파라미터를 결정하는 여러 가지 방법이 있지만 기본적인 원리는 같다. 따라서 어느 한가지 이론체계 내에서 적합한 최종 파라미터를 결정하게 되면 다른 이론적 파라미터 사이에는 상호 선형관계식이 성립하므로 쉽게 변환시킬 수 있다.

본 연구에서는 금속과 리간드사이의 결합성에 대한 상세한 정보를 얻기 위해 *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub> (X=F, Cl) 착물의 가시선 흡수스펙트럼을 측정하고, 관측한 전자흡수 스펙트럼을 Gaussian band로 분리한 후에 스핀허용전이에 해당하는 성분을 배정하였다. 이것을 리간드장 이론으로 해석해서 화학적으로 유용한 여러 가지 분광학적 파라미터를 유도하고, 이로부터 다른 반경험적 파라미터도 아울러 결정하고자 한다.

## 실 험

이 실험에서 코리형 네자리 리간드인 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane ([15]ancN<sub>4</sub>)은 Aldrich 제 특급 시약을 사용하였으며, 그 이외의 다른 시약은 시판되는 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub>(X=F, Cl) 물질은 분해의 방법<sup>14,15</sup>을 부분적으로 수정해서 합성하였다. 합성한 착물은 자외가시선 스펙트럼에서 관측한 흡수 띠의 위치를 문헌값<sup>14</sup>과 비교하여 확인하였다. 실온에서 가시선 영역의 전자흡수 스펙트럼은 HP 8453 분광계로 측정하였다.

## 리간드장 이론

본 연구에서 리간드장 해석은 전보<sup>16</sup>에서 설명한 바 있으며 모든 과정은 Adamsky가 작성한 AOMX Program<sup>218</sup>을 이용하여 수행하였다. *trans*-[CrX<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)] 착이온은 근사적으로  $D_{3h}$  대칭에 속하는 *trans*-[CrX<sub>2</sub>L<sub>4</sub>]형으로 간주할 수 있다. 이 경우에  $d$ -궤도함수의 일전자 에너지 준위는 결정장이론(CFT)<sup>2</sup>, NSH(Normalized

Spherical Harmonic Hamiltonians) 이론<sup>3</sup> 및 각점침모형(AOM)<sup>1</sup> 체계 내에서 다음과 같이 표현된다.

$$E(a_{1g}, z^2) - 6Dq - 2Ds - 6Dt \\ - (1/\sqrt{21})DQ - (2/7)DS + (5/7\sqrt{15})DT \\ - 2e_{\sigma}(X) \cdot e_{\sigma}(L) \quad (1)$$

$$E(b_{1g}, x^2 - y^2) - 6Dq + 2Ds - Dt \\ - (1/\sqrt{21})DQ - (2/7)DS - (5/7\sqrt{15})DT \\ - 3e_{\sigma}(L) \quad (2)$$

$$E(e_g, yz, xz) - 4Dq - Ds - 4Dt \\ - (2/3\sqrt{21})DQ + (1/7)DS - (20/21\sqrt{15})DT \\ - 2e_{\pi}(L) \cdot 2e_{\pi}(X) \quad (3)$$

$$E(b_{2g}, xy) - 4Dq - 2Ds - Dt \\ - (2/3\sqrt{21})DQ - (2/7)DS + (20/21\sqrt{15})DT \\ - 4e_{\pi}(L) \quad (4)$$

여기서  $Dq$ ,  $Ds$ ,  $Dt$ 는 CFT 파라미터이고,  $DQ$ ,  $DS$ ,  $DT$ 는 NSH 파라미터이며,  $e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi}$ 는 AOM 파라미터를 나타낸다.  $O_h$  대칭에 속하는 Cr(III) 착물의 바닥상태는  $(t_{2g})^3$  전자배열을 하고 있는  ${}^4A_{2g}$  상태이다. 스핀양자수가 같은 들뜬상태는  ${}^1T_{1g}$ 와  ${}^1T_{2g}$  상태가 있는데 이들은 Cr(III) 자유이온의  ${}^1P$  항으로부터 유도되는 것이다. 그리고 이보다 에너지가 높은  ${}^1P$  항으로부터 나오는 상태가 있는데 이것은  $(t_{2g})^2(e_g)^2$  전자배열을 하고 있다. 여기서 대칭이  $D_{3h}$ 로 낮아지면  ${}^4A_{2g}$ 는  ${}^4B_{1g}$ 로 변환되고 들뜬상태는 다음과 같이 다시 분리된다.

$${}^1T_{2g}({}^1F) \rightarrow {}^4B_{2g} + {}^4E_g \quad (5a)$$

$${}^1T_{1g}({}^1F) \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g \quad (5b)$$

$${}^1T_{1g}({}^1P) \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g \quad (5c)$$

$D_{3h}$  대칭의 분위기에서  $d$ -궤도함수 및 4중항상태의 에너지 갈라짐에 대한 상관도표를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 상대적인 순서는 수직방향에 배워되어 있는 리간드의 결합세기에 따라 달라진다.

세가지 이론에 의해서 주어지는  $d$ -궤도함수의 일전자 에너지 준위에 대한 식(1)~식(4)의 표현으로부터 CFT,

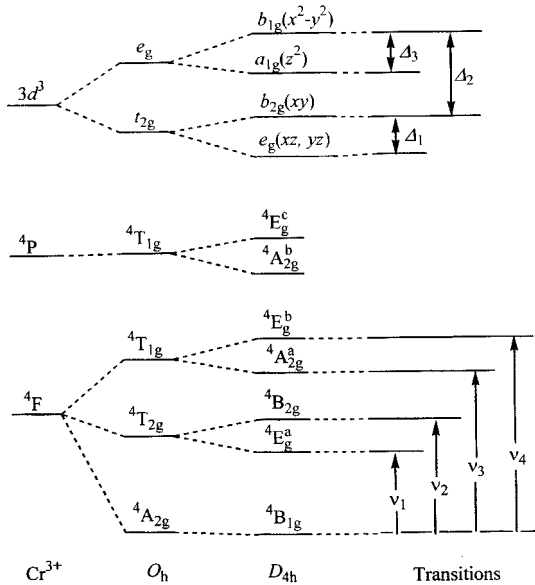


Fig. 1. Splitting of the d-orbital and quartet state in octahedral and tetragonal fields of  $O_h$  and  $D_{4h}$  symmetries.

NSH 및 AOM 파라미터사이의 관계식은 다음과 같이 주어진다.<sup>3</sup>

$$DQ = (6\sqrt{21})Dq(L) - (7\sqrt{21/2})Dt - (1/6)[4Dq(L) - 2DQ(X)]$$

$$= (\sqrt{21/5})[3e_g(X) + 6e_g(L) - 4e_\pi(X) - 8e_\pi(L)] \quad (6)$$

$$DS = 7Ds - 2[e_g(L) + e_\pi(L) + e_g(X) + e_\pi(X)] \quad (7)$$

$$DT = -(7\sqrt{15})Dt/2$$

$$= (\sqrt{5/3})[3e_g(L) - 4e_\pi(L) - 3e_g(X) - 4e_\pi(X)] \quad (8)$$

$$DQ(L) = DQ + (2\sqrt{7/5})DT \quad (9)$$

$$DQ(X) = DQ - (\sqrt{7/5})DT \quad (10)$$

$$10Dq(L) = 3e_g(L) - 4e_\pi(L) \quad (11)$$

d-궤도함수의 상대적인 차이를 나타내는 에너지 분리 파라미터인  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  및  $\Delta_3$ 는 다음 관계식으로 표현이 가능하다.

$$\Delta_1 = E(b_{2g}) - E(e_g) - 3Ds - 5Dt - (3/7)DS + (10/7\sqrt{15})DT \quad (12)$$

$$\Delta_2 = E(b_{1g}) - E(b_{2g}) - 10Dq(L)$$

$$= (5/3\sqrt{21})DQ - (\sqrt{5/27})DT \quad (13)$$

$$\Delta_3 = E(b_{1g}) - E(a_{1g}) - 4Ds + 5Dt - (4/7)DS - (10/7\sqrt{15})DT \quad (14)$$

그리고 trans-[CrX<sub>2</sub>L<sub>4</sub>]형 착물에서 수직방향에 배위되어 있는 X 리간드와 적도방향에 결합되어 있는 L 리간드사이의  $\sigma$ - 및  $\pi$ -결합력 차이를 나타내는 McClure 파라미터<sup>19</sup>는 다음 관계식으로 주어진다.

$$d_\sigma = (3/4)\{e_g(X) - e_g(L)\} - (1/8)(15Dt + 12Ds) - (1/28)[6DS - (\sqrt{15})Dt] - (3/8)\Delta_3 \quad (15)$$

$$d_\pi = e_\pi(X) - e_\pi(L) - (1/2)(5Dt - 3Ds) - (1/14)[3DS - (2\sqrt{5/3})Dt] - (1/2)\Delta_1 \quad (16)$$

마지막으로 분광학적 파라미터에서 처음으로 표준화 된 시도했던 Schaffer 파라미터<sup>20</sup>는 다음 식으로 주어진다.

$$I_2(X) = (10/3)Dq - (7/2)Ds \quad (17)$$

$$I_2(L) = (11/20)Dq \quad (18)$$

### 결과 및 고찰

착물의 전자흡수 스펙트럼으로부터 화학적인 정보를 얻기 위해서는 정확한 최대흡수 봉우리의 위치를 찾아내야 하는데 대부분 넓고 비대칭 형태를 하고 있으며 명확하게 분리되어 있지 않는 경우가 많다. 이들 흡수 띠는 여러 Gaussian band의 합으로 생각할 수 있으며 먼저 각각의 성분으로 분해시켜야 한다.  $D_{4h}$  대칭을 갖는 착물의 경우에는 결정해야 할 파라미터가 Dq, Ds, Dt 및 B이므로 전자흡수 스펙트럼에서 최소한 네 개의 흡수띠가 관측되어야 한다. trans-[CrF<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 착이온의 경우에는 네 개의 흡수 봉우리가 나타나지만 trans-[CrCl<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 착이온의 경우에는 세 개의 흡수봉우리가 나타난다. 정확한 위치를 관측하기 위하여 수정된 GRAMS/32 Program<sup>21</sup>을 이용하여 Gaussian component로 분해시킨다. 이렇게 분리시킨 결과를 Fig. 2와 3에 점선으로 도시하였다. trans-[CrX<sub>2</sub>([15]ancN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 착이온에 대해 실험적으로 구한 최대 흡수띠의 위치와 정확한 매칭 결과를 Table 1와 2의 왼쪽 부분에 나타내었다.

실험적으로 관측된 전이에너지들 AOMX Program을 이용하여 최적화시켜서 구한 최종 CFT 파라미터와 NSH

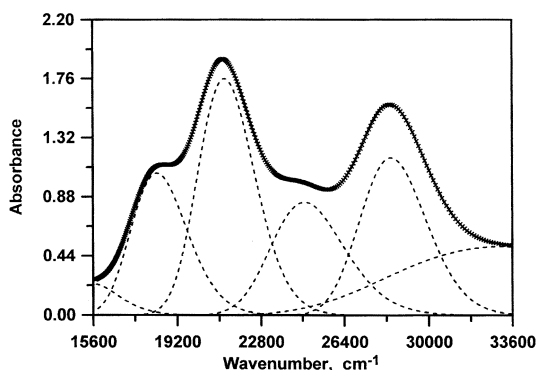


Fig. 2. Electronic spectrum of  $trans-[CrF_2([15]aneN_4)]^+$  in aqueous solution.

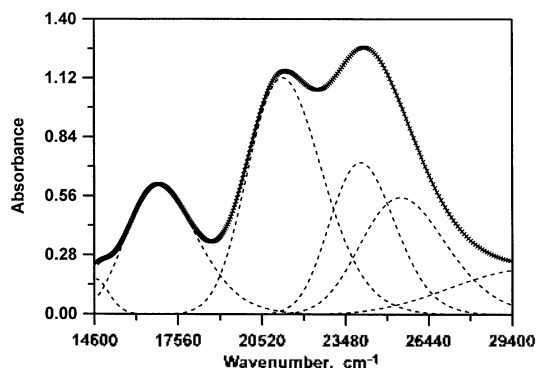


Fig. 3. Electronic spectrum of  $trans-[CrCl_2([15]aneN_4)]^+$  in aqueous solution.

Table 1. Observed band positions and calculated transition energies in the electronic spectrum of  $trans-[CrF_2([15]aneN_4)]^+$  ( $cm^{-1}$ )

Assignment	Observed	Calculated
${}^1B_{1g} \rightarrow {}^1E_g^o$	18,340	18,342
$\rightarrow {}^1B_{2g}$	21,240	21,238
$\rightarrow {}^1A_{2g}^o$	28,410	28,408
$\rightarrow {}^1E_g^h$	24,710	24,714
$\rightarrow {}^1A_{2g}^h$	?	39,660
$\rightarrow {}^1E_g^v$	?	42,640

및 AOM 파라미터를 Table 3에 나타내었다.

결정장 파라미터  $Dq$ 는 적도방향에 배위되어 있는 L 원자에 대한 결합세기를 나타낸다.  $Ds$  파라미터의 부호가 리간드 F와 Cl에 대해 다른 것은  ${}^1A_{2g}^o$ 와  ${}^1E_g^o$  상태 사이의 에너지 순서가 서로 반대라는 것을 의미한다. 그리고  $d$ -배도함수의 상대적 순서 및 다른 반경험적 파라미터에 대해 식(1)~식(4) 및 식(6)~식(18)으로 구한

Table 2. Observed band positions and calculated transition energies in the electronic spectrum of  $trans-[CrF_2([15]aneN_4)]^+$  ( $cm^{-1}$ )

Assignment	Observed	Calculated
${}^1B_{1g} \rightarrow {}^1E_g^o$	16,870	16,872
$\rightarrow {}^1B_{2g}$	21,260	21,262
$\rightarrow {}^1A_{2g}^o$	24,025	24,024
$\rightarrow {}^1E_g^h$	25,450	25,453
$\rightarrow {}^1A_{2g}^h$	?	38,782
$\rightarrow {}^1E_g^v$	?	40,255

Table 3. CFT, NSH and AOM parameters for  $trans-[CrX_2([15]aneN_4)]^+$  ( $cm^{-1}$ )

Parameter	X - F	X - Cl	
CFT	$Dq$	2,124	2,126
	$Ds$	-661	289
	$Dt$	328	471
	$B$	602	640
NSH	$DQ$	53,140	50,902
	$DS$	4,630	-2,024
	$DT$	-4,445	-6,386
	$DQ(L)$	58,400	58,458
	$DQ(X)$	42,621	35,791
AOM	$e_\sigma(L)$	7,080	7,087
	$e_\pi(L)$	0	0
	$e_\sigma(X)$	7,583	5,330
	$e_\pi(X)$	1,812	744

Table 4. Semi-empirical parameters for  $trans-[CrX_2([15]aneN_4)]^+$  ( $cm^{-1}$ )

Parameter	X - F	X - Cl
$A_1$	-3,624	-1,488
$A_2$	21,240	21,260
$A_3$	-1,006	3,512
$d_\sigma$	377	-1,317
$d_\pi$	1,812	744
$I_2(L)$	1,168	1,169
$I_2(X)$	9,395	6,075
$E(\bar{z}^2)$	22,246	17,749
$E(x^2 - y^2)$	21,240	21,260
$E(xz, yz)$	3,524	1,488
$E(xy)$	0	0

값을 Table 4에 나타내었다.

이러한 최종 파라미터로부터 계산한 전이에너지 값은 Table 2와 3의 오른쪽에 나타내었다.

일반적으로  $trans-[CrX_2([15]aneN_4)]^+$  형 착물의 전자 흡수 스펙트럼에서  ${}^1B_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}^o$ ,  ${}^1E_g^o$  전이에 해당하는 흡

수띠는 전하이동띠(charge transfer band)에 묻혀서 관측할 수 없지만 이론적인 방법에 의해 그 위치를 예측할 수 있다. trans-[CrF<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>인 경우 <sup>1</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>A<sub>2g</sub><sup>o</sup>와 <sup>1</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>E<sub>g</sub><sup>o</sup> 전이에 해당하는 흡수 봉우리의 위치는 각각 39,660 cm<sup>-1</sup>-252 nm, 42,640 cm<sup>-1</sup>-235 nm임을 예측할 수 있다. 그리고 trans-[CrCl<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>일 때는 <sup>1</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>A<sub>2g</sub><sup>o</sup>, <sup>1</sup>E<sub>g</sub><sup>o</sup> 전이에 해당하는 흡수 봉우리의 위치가 각각 38,782 cm<sup>-1</sup>-258 nm, 40,255 cm<sup>-1</sup>-248 nm으로 예측되었다. Table 4에서 trans-[CrF<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>인 경우 Δ<sub>1</sub> = -3,624 cm<sup>-1</sup>, Δ<sub>3</sub> = -1,006 cm<sup>-1</sup>이며, trans-[CrCl<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>일 때는 Δ<sub>1</sub> = -1,488 cm<sup>-1</sup>, Δ<sub>3</sub> = 3,512 cm<sup>-1</sup>이다. 따라서 이러한 연구 결과를 종합하면 trans-[CrX<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>형 착물에서 나타나는 d-궤도함수 및 4중항상태의 에너지 순서는 수직방향의 결합축에 배위되어 있는 리간드의 종류에 따라서 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} X = F & \begin{cases} E(xy) < E(yz) < E(x^2 - y^2) < E(z^2) \\ {}^1A_{2g} < {}^1B_{2g} < {}^1E_{2g} < {}^1A_{1g} < {}^1A_{2g} < {}^1E_{2g} \end{cases} \\ X = Cl & \begin{cases} E(xy) < E(yz) < E(z^2) < E(x^2 - y^2) \\ {}^1A_{2g} < {}^1B_{2g} < {}^1A_{1g} < {}^1E_{2g} < {}^1A_{2g} < {}^1E_{2g} \end{cases} \end{aligned}$$

네 자리 리간드인 [15]aneN<sub>4</sub>의 경우에 중심 금속에 배위되어 있는 N원자는 금속의 d-궤도함수와 π-결합을 형성할 수 있는 궤도함수가 없기 때문에 Table 4에 나타난 AOM 파라미터 중에서 e<sub>n</sub>(I<sub>1</sub>)=0로 가정하였다. 그러나 glygly와 progly 리간드에서 sp<sup>3</sup> 혼성결합을 하고 있는 쉘터드 N<sub>p</sub> 원자는 약한 π-주개로 작용<sup>21-27</sup>하기 때문에 유의할 필요가 있다. trans-[CrX<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>형의 착물에서 e<sub>n</sub>(F)=7583 cm<sup>-1</sup>, e<sub>n</sub>(F)=1812 cm<sup>-1</sup>이며 e<sub>n</sub>(Cl)=5330 cm<sup>-1</sup>, e<sub>n</sub>(Cl)=744 cm<sup>-1</sup>이므로 F 리간드가 Cl 리간드보다 σ- 및 π-결합의 상호작용 능력이 더 강하다는 것을 알 수 있다. NSH 이론은 주된 장점이 결정장이론보다 파라미터값이 좌표계의 선정에 대해 독립적이며 대칭이나 불질이 다른 경우에도 상호비교가 가능하다는 점이다. 그러나 NSH 파라미터는 화학적 결합성을 직접 평가할 수 있는 성질면에서 부족하다. 반면 AOM 파라미터는 금속과 리간드사이의 σ- 및 π-결합능력을 직접 나타낸다. 그러므로 이러한 이유 때문에 반응메커니즘을 이론적으로 규명할 때 AOM 파라미터를 가장 많이 사용<sup>11-13</sup>한다. 그러나 전자흡수 스펙트럼으로부터 화학적으로 유용한 정보를 얻고 지금까지 연구된 결과와 쉽게 비교할 수 있도록 세 가지 이론에서

나타나는 파라미터를 모두 포함하여 결정하는 것이 바람직하다.

## 결론

trans-[CrX<sub>3</sub>([15]aneN<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 착이온의 전자흡수 스펙트럼을 Gaussian band로 분리하였다. 실험적으로 관측된 전이 에너지를 리간드장 이론으로 계산한 전이에너지 값과 비교하여 최적조건을 찾아서 적절한 CFT 파라미터를 결정하였다. 이러한 CFT 파라미터를 사용하여 다른 연구 결과와 쉽게 비교할 수 있도록 NSH, AOM 및 다른 반경험적 파라미터를 유도하였으며, 실험적으로는 관측되지 않는 <sup>1</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>A<sub>2g</sub><sup>o</sup>, <sup>1</sup>E<sub>g</sub><sup>o</sup> 전이에너지에 해당하는 흡수 봉우리의 위치도 예측하였다. 여러 가지 파라미터의 상대적인 값을 비교하여 금속과 리간드사이의 결합 성질에 대해서도 논의하였다. 각 파라미터의 수치값은 리간드장 해석에서 스핀-궤도 상호작용을 무시했으므로 이에 대한 오차를 고려하면 다소 차이가 생길 수 있지만 리간드의 결합성에 대한 상대적 크기 순서에는 별 영향이 없을 것으로 생각된다. 네자리 리간드인 [15]aneN<sub>4</sub>의 N 원자는 다른 경우<sup>28-31</sup>보다는 다소 약하지만 여전히 강한 σ-결합을 하고 있다. 한편 F 리간드는 Cr(III) 이온에 강한 σ- 및 π-주개의 특성을 갖고 있는 반면에 Cl 리간드는 약한 σ- 및 π-주개임을 확인할 수 있었다. 이와 같이 결정한 리간드장 파라미터는 Cr(III) 착물의 치환반응에서 나타나는 입체화학적 특성이나 반응성을 이론적으로 규명하는 데에 재 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 경북대 학술연구비로 지원되었음을 알립니다.

## 인용문헌

1. Gerloch, M. *Magnetism and Ligand Field Analysis*. Cambridge University Press: Cambridge, 1983.
2. Figgis, B. N.; Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000.
3. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2nd Ed., Elsevier: Amsterdam, 1984.
4. Choi, J. H. *J. Photosci.* **1996**, *3*, 43.
5. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 819.
6. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 575.
7. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 81.

8. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 436.
9. Choi, J. H. *Chem. Phys.* **2000**, *256*, 29.
10. Choi, J. H. *Spectrochim. Acta* **2000**, *56A*, 1653.
11. Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 157.
12. Chung, J. J.; Choi, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*, 38.
13. Chung, J. J.; Hwang, J. U.; Choi, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1986**, *30*, 181.
14. Itoh, E.; Yamamoto, K.; Funato, M.; Suzuki, M.; Uehara, A. *Thermochim. Acta* **1992**, *195*, 51.
15. Lessard, R. B.; Endicott, J. F.; Perkovic, M. W.; Ochrymowycz, L. A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2574.
16. Islam, M. S.; Uddin, M. M. *Polyhedron* **1993**, *12*, 423.
17. Hay, R.W.; Fraser, I. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2223.
18. Adamsky, H. AOMX Program, Univ. of Düsseldorf, Germany, 1996.
19. McClure, D. S. *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, Ed. S. Kirschner, Macmillan: New York, 1961, p. 498.
20. Schäffer, C. E. *Struct. Bonding* **1973**, *14*, 69.
21. GRAMS/32; Galactic Industries Corporation, Salem, NH 03079, USA.
22. Choi, J. H.; Hoggard, P. E. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2399.
23. Choi, J. H.; Suh, I. H.; Kwak, S. H. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1745.
24. Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Park, Y. C. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 436.
25. Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Park, Y. C.; Lee, S. H.; Ryoo, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 107.
26. Choi, J. H. *J. Photosci.* **2002**, *9*, 51.
27. Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Park, Y. C. *Spectrochim. Acta* **2002**, *58A*, 1599.
28. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 118.
29. Choi, J. H.; Oh, I. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 348.
30. Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 145.
31. Choi, J. H.; Oh, I. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 23.